



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q80405

Kozo NOGI, et al.

Appln. No.: 10/798,346

Group Art Unit: 1711

Confirmation No.: 5598

Examiner: Not Yet Assigned

Filed: March 11, 2004

For: SURFACE CROSSLINKING TREATMENT METHOD OF WATER-ABSORBING
RESIN POWDER

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to
priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to
acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

Mark Boland
Registration No. 32,197

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japan 2003-070188

Date: June 17, 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 3月14日

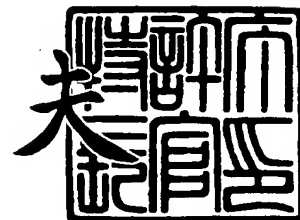
出願番号
Application Number: 特願2003-070188
[ST. 10/C]: [JP 2003-070188]

出願人
Applicant(s): 株式会社日本触媒

2004年 3月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P042387

【提出日】 平成15年 3月14日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

【氏名】 野木 幸三

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

【氏名】 阪本 繁

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

【氏名】 水谷 範昭

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

【氏名】 大六 頼道

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

【氏名】 石▼崎▲ 邦彦

【特許出願人】

【識別番号】 000004628

【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代理人】

【識別番号】 100105647
【弁理士】
【氏名又は名称】 小栗 昌平
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474
【弁理士】
【氏名又は名称】 本多 弘徳
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589
【弁理士】
【氏名又は名称】 市川 利光
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107
【弁理士】
【氏名又は名称】 高松 猛
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343
【弁理士】
【氏名又は名称】 栗宇 百合子
【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 図面 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 吸水性樹脂粉末の表面架橋処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 吸水性樹脂粉末に表面架橋剤を加え加熱処理して表面架橋処理を行う方法において、加熱処理後の吸水性樹脂粉末を気流下で攪拌冷却処理することを特徴とする吸水性樹脂粉末の表面架橋処理方法。

【請求項 2】 吸水性樹脂粉末に表面架橋剤を加え加熱処理して表面架橋処理を行う方法において、加熱処理後の吸水性樹脂粉末を気流下で冷却処理すると同時に、気流により当該吸水性樹脂粉末の微粒子及び／又は残存表面架橋剤の少なくとも一部を除去することを特徴とする吸水性樹脂粉末の表面架橋処理方法。

【請求項 3】 処理量が 3 0 0 k g / 時間以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の吸水性樹脂の表面架橋処理方法。

【請求項 4】 加熱処理及び冷却処理が連続的に行われることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の吸水性樹脂粉末の表面架橋処理方法。

【請求項 5】 吸水性樹脂粉末の温度について、加熱処理後の温度が 1 5 0 ～ 2 5 0 ℃であり、冷却処理後の温度が 4 0 ～ 1 0 0 ℃であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の吸水性樹脂粉末の表面架橋処理方法。

【請求項 6】 気流を減圧することにより発生させることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の吸水性樹脂粉末の表面架橋処理方法。

【請求項 7】 加熱処理を行う熱処理機及び冷却処理を行う冷却機の少なくともいずれかが下向きの傾斜を有することを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の吸水性樹脂粉末の表面架橋処理方法。

【請求項 8】 冷却処理において、吸水性樹脂粉末に水性液を添加することを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の吸水性樹脂粉末の表面架橋処理方法。

【請求項 9】 吸水性樹脂粉末に表面架橋剤を加え加熱処理して表面架橋処理を行う方法において、加熱架橋処理後の吸水性樹脂粉末を冷却処理を行うと同時に造粒することを特徴とする吸水性樹脂粉末の表面架橋処理方法。

【請求項 1 0】 冷却処理が、冷却処理開始時において、吸水性樹脂粉末の

温度が 1 0 0 ℃を超えており、冷却処理中に、吸水性樹脂粉末の温度が 4 0 ～ 1 0 0 ℃の場で、水性液を添加することを特徴とする請求項 9 に記載の吸水性樹脂粉末の表面架橋処理方法。

【請求項 1 1】 水性液の 7 0 %以上が吸水性樹脂粉末のみに接触するように水性液を添加することを特徴とする請求項 1 0 に記載の吸水性樹脂粉末の表面架橋処理方法。

【請求項 1 2】 水性液の添加が、1 流体あるいは 2 流体のフラットスプレー、ホローコーン、フルコーンのスプレーパターンを有するノズルにより行われることを特徴とする請求項 1 0 又は 1 1 に記載の吸水性樹脂粉末の表面架橋処理方法。

【請求項 1 3】 冷却処理が気流下での攪拌冷却であることを特徴とする請求項 1 0 ～ 1 2 のいずれかに記載の吸水性樹脂粉末の表面架橋処理方法。

【請求項 1 4】 冷却処理が気流下でなされると同時に、気流により吸水性樹脂微粉末及び／又は残存表面処理剤の少なくとも一部を除去することを特徴とする請求項 1 0 ～ 1 3 のいずれかに記載の吸水性樹脂粉末の表面架橋処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

吸水性樹脂粉末の表面架橋処理方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、大量の水を吸収させることを目的として、紙オムツや生理用ナプキン、失禁パット等の衛生材料を構成する材料の一つに吸水性樹脂が幅広く利用されている。また衛生材料以外にも、土壌保水剤並びに食品等のドリップシート等、吸水、保水を目的として吸水性樹脂が広範囲に利用されている。上記の吸水性樹脂としては、例えば、ポリアクリル酸部分中和物架橋体、澱粉－アクリロニトリル共重合体の加水分解物、澱粉－アクリル酸グラフト重合体の中和物、酢酸ビニル－アクリル酸エステル共重合体の鹼化物、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物またはこれらの架橋体、カルボキシメチルセ

ルロース架橋体、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（AMP S）の共重合架橋体、ポリエチレンオキサイド架橋体、ポリアリルアミン架橋体、ポリエレンイミン架橋体等が知られ、これらの多くは粉末状で使用されている。

【0003】

これら吸水性樹脂粉末の製造方法としては、架橋剤を含む単量体の水溶液を重合させて得られた含水ゲル状架橋重合体を乾燥後、粉碎することで得る方法が主流であるが、吸水性樹脂の含水ゲル状架橋重合体は、その高い吸水能、粘着性や付着性、低い耐熱性のために、乾燥や乾燥直後の高温状態での粉碎が非常に困難であり、生産性が低く、得られる吸水性樹脂の物性やエネルギー効率が非常に悪いものであったので、特許文献1（特開2002-121291号）におけるように、吸水性樹脂粉末の製造方法について種々の点から検討がなされている。

【0004】

吸水性樹脂は親水性重合体を僅かに架橋（通常は重合時に架橋）することで水不溶性水膨潤性という機能を付与され、通常粉末として製造される。しかし、近年より高機能が求められるため、粉末内部の架橋に加えてさら重合後の粉末を表面架橋（二次架橋）することで内部と表面に架橋密度勾配を付与し、吸水性樹脂に対して吸水速度や通液性さらに加圧下吸収倍率の改善がなされている。

例えば、特許文献1（特開2002-121291号）において、単量体の重合、加熱乾燥、冷却、粉碎などの工程を経て得られた吸水性樹脂粉末に対し、更に表面架橋剤などを含む水性液を添加、加熱、乾燥により表面架橋されることが記載されている。

【0005】

特許文献1（特開2002-121291号）は、吸水性樹脂粉末の製造方法を記載し、吸水性樹脂粉末の表面架橋についても触れているが、表面架橋のための加熱処理後の冷却処理に注目するものではなかった。

【0006】

表面架橋のための加熱処理後の冷却処理手段として、一般的なものは、特許文献2（特表平8-508517号（18頁、下から2行目））及び特許文献3（

特表平9-502221号（実施例1及び2））に記載されているような、流動床、低温スクリーコンベアーによる冷却であった。

【0007】

一方、加熱処理後の水溶液の添加については、特許文献4（特表2001-523287号）は、水性流体吸収性ポリマーに対し、熱処理後、添加剤水溶液を添加し、再加湿することで、静電気の蓄積、ダストの生成、ポリマー粒子の凝集を防ぐことを記載している。特許文献5（WO01/25290A）も、ハイドロゲル形成ポリマーの製造において、加熱処理後に、水の添加を記載している。

また、特許文献6（米国特許4734478号）及び特許文献7（特公平7-62073号）において、水性液の添加による微粉を造粒することが記載されている。

【0008】

また、これらに開示されている技術は、実験室レベルの表面架橋やバッチ方式の表面架橋、また、せいぜい数10kg/時間程度の小スケールでの製造では、表面架橋による高物性の吸水性樹脂が得られても、それを工業スケールで製造する場合、表面架橋による物性改良が十分に発揮されないことが見出された。

【0009】

本発明者等は、このような従来の表面架橋工程において、表面架橋反応の進行にともない発生する水分の結露、それによる樹脂粒子の凝集による製造トラブル及び樹脂物性の劣化の問題を見出し、この工程における樹脂微粉の混入、発塵などの問題とともに、解消すべく検討を行った。

また、表面架橋工程後に得られた吸水性樹脂粉末を最終的に使用可能な形態とするため、造粒工程が必要とされる場合があり、この工程についても検討を行った。

【0010】

【特許文献1】

特開2002-121291号公報

【特許文献2】

特表平8-508517号公報（18頁、下から2行目）

【特許文献 3】

特表平 9 - 5 0 2 2 2 1 号公報（実施例 1 及び 2）

【特許文献 4】

特表 2 0 0 1 - 5 2 3 2 8 7 号公報

【特許文献 5】

国際公開第 0 1 / 2 5 2 9 0 号パンフレット

【特許文献 6】

米国特許 4 7 3 4 4 7 8 号公報

【特許文献 7】

特公平 7 - 6 2 0 7 3 号公報

【0 0 1 1】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、工業スケールでの表面架橋された吸水性樹脂粉末の製造において、製造上の諸問題を解消し、樹脂物性の劣化を引き起こさず、優れた物性を有する吸水性樹脂粉末の表面架橋処理方法を提供するものである。

より具体的には、工業スケールにても適用可能な、吸水性樹脂粉末の製造における吸水性樹脂粉末の表面架橋処理を行う方法において、表面架橋剤の反応を制御し、表面架橋反応などにより発生する水分の結露、それによる樹脂粒子の凝集を防ぎ、製造の安定化、また、樹脂の物性面での劣化を防ぐ吸水性樹脂粉末の表面架橋処理方法を提供する。

更には、工業スケールにても適用可能な、吸水性樹脂粉末の製造における吸水性樹脂粉末の表面架橋処理を行う方法において、樹脂微粉の低減、発塵を防止した吸水性樹脂粉末の表面架橋処理方法を提供する。

【0 0 1 2】**【課題を解決するための手段】**

上記課題は、吸水性樹脂粉末に表面架橋剤を加え加熱処理して表面架橋処理を行う方法において、加熱処理後の吸水性樹脂粉末を気流下で攪拌冷却処理することを特徴とする第一の吸水性樹脂粉末の表面架橋処理方法、

加熱処理後の吸水性樹脂粉末を気流下で冷却処理すると同時に、気流により当

該吸水性樹脂粉末の微粒子及び残存表面架橋剤の少なくとも一部を除去すること
を特徴とする第二の吸水性樹脂粉末の表面架橋処理方法、及び、

吸水性樹脂粉末に表面架橋剤を加え加熱処理して表面架橋処理を行う方法にお
いて、加熱架橋処理後の吸水性樹脂粉末を冷却処理を行うと同時に造粒する、
好ましくは、更に加熱架橋処理後の吸水性樹脂粉末に対し、吸水性樹脂粉末の温
度が 4 0 ~ 1 0 0 ℃ の場で、水性液を添加することを特徴とする第三の吸水性樹
脂粉末の表面架橋処理方法により達成された。

【 0 0 1 3 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

従来技術に示された実験室レベルの表面架橋やバッチ方式の表面架橋、また、
せいぜい数 1 0 k g / 時間程度の小スケールでの製造では表面架橋で高物性の吸
水性樹脂が得られるが、それを工業スケールで製造する場合、表面架橋による物
性改良が十分に発揮されないことについて、本発明者等はいかかる原因を鋭意追求
した結果、その原因は表面架橋剤の添加の均一性やその反応（加熱処理）と言っ
た表面架橋自身でなく、むしろ表面架橋後の冷却工程が物性低下に大きく寄与し
ていることを見出し、従来、なんら注目されていなかった冷却工程を改善した
、上記構成により本発明を完成させた。

【 0 0 1 4 】

吸水性樹脂粉末の表面架橋処理は、攪拌混合機により所定の割合で吸水性樹脂
粉末と表面架橋剤とを混合し、加熱処理機にて加熱処理、冷却機により冷却処理
を行うことによりなされ、これにより表面架橋された吸水性樹脂粉末を得るもの
である。

【 0 0 1 5 】

〔吸水性樹脂粉末〕

本発明における表面架橋処理の対象である吸水性樹脂粉末は、特に限定される
ことなく、公知の吸水性樹脂粉末であり、例えば、イオン交換水中において、自
重の 5 倍以上、好ましくは、5 0 倍から 1 0 0 0 倍という多量の水を吸収し、ア
ニオン性、ノニオン性、またはカチオン性の水不溶性ヒドロゲルを形成する架橋

重合体を挙げることができる。

吸水性樹脂粉末は、一般に、不飽和単量体成分（好ましくは酸基、特に、カルボキシル基含有不飽和単量体）を重合して得られる架橋構造を有する吸水性樹脂を主成分とする樹脂粉末であって、単量体溶液の状態で重合され、必要に応じて該重合体を乾燥し、乾燥の前および／または後で通常粉碎して得られるものである。

尚、吸水性樹脂は、水膨潤性かつ水不溶性であることが要求され、このため、吸水性樹脂中の水可溶性成分（例えば、未架橋の水溶性高分子）の含有量は、好ましくは 50 質量%以下、より好ましくは 25 質量%以下、更に好ましくは 20 質量%以下、更により好ましくは 15 質量%以下、特に好ましくは 10 質量%以下である。

【0016】

吸水性樹脂の組成としては、例えば、ポリアクリル酸部分中和物重合体、デンプン-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、デンプン-アクリル酸グラフト重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物、またはこれらの架橋体、カルボキシル基含有架橋ポリビニルアルコール変性物、架橋イソブチレン-無水マレイン酸共重合体等の 1 種または 2 種以上を挙げるすることができる。

これらの吸水性樹脂は、1 種または混合物でも用いられるが、中でも酸基含有の吸水性樹脂、さらには、カルボン酸またはその塩であるカルボキシル基含有の吸水性樹脂の 1 種またはその混合物が好ましく、典型的にはアクリル酸及び／又はその塩（中和物）を主成分とする単量体を重合・架橋することにより得られる重合体、すなわち、必要によりグラフト成分を含むポリアクリル酸塩架橋重合体を主成分とするものである。

【0017】

かかるポリアクリル酸塩架橋重合体は、アクリル酸および／その塩の合計モル%が必須に 30 モル%以上を指し、本発明で好ましくは 50 モル%、より好ましくは 70 モル%以上、さらに好ましくは 90 モル%以上、特に好ましくは実質 100 モル%のものが用いられる。用いられるアクリル酸塩としては、物性面から

好ましくは、アルカリ金属塩、アミンニウム塩、アミン塩からなるアクリル酸の 1 価塩、さらに好ましくはアクリル酸アルカリ金属塩、よりこの好ましくは、ナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩から選ばれるアクリル酸塩が用いられる。吸水性樹脂としては重合体の酸基の 20～99 モル%、好ましくは 50～95 モル%、より好ましくは 60～90 モル%が中和されている。この中和は、重合前の単量体で行っても良いし、重合中や重合後に重合体に対して行っても良い。

上記のように単量体としてアクリル酸および／またはその塩を上記のように主成分とするが、その他の単量体を併用してもよい。併用される単量体としては、メタクリル酸、(無水)マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、ビニルスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、(メタ)アクリロキシアлкァンズルホン酸およびそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルアセトアミド、(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、イソブチレン、ラウリル(メタ)アクリレート等の水溶性または疎水性不飽和単量体等を共重合成分とするものも含まれる。

【0018】

本発明で用いられる架橋方法としては特に制限ないが、予め所定量の内部架橋剤を不飽和単量体に添加して重合を行い、重合と同時にまたは重合後に架橋反応させることが好ましい。かかる手法で用いられる内部架橋剤としては、例えば、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリオキシエチレン)トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(β -アクリロイルオキシプロピオネート)、トリメチロールプロパントリ(β -アクリロイルオキシプロピオネート)、ポリ(メタ)アリロキシアлкァン、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等の内部架橋剤の 1 種または 2 種以上が用いられる。なお、1 種

以上の内部架橋剤を使用する場合には、得られる吸水性樹脂の吸収特性等を考慮して、2個以上の重合性不飽和基を有する化合物を重合時に必須に用いることが好ましい。内部架橋剤の使用量としては、前記単量体成分に対して、0.005～2モル%とするのが好ましく、より好ましくは0.01～1モル%、さらに好ましくは0.05～0.2モル%の範囲である。

【0019】

また、上記の単量体は好ましくは水溶液としてラジカル重合され、その濃度は15～80質量%、さらには20～70質量%、さらには30～60質量%の水溶液とされる。上記単量体水溶液を重合する際には、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、過酸化水素、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2-ヒドロキシ-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンゾインメチルエーテル等の重合開始剤の1種または2種以上を用いることができる。さらに、これら重合開始剤の分解を促進する還元剤や紫外線などを併用することもできる。上記の還元剤としては、例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等の(重)亜硫酸(塩)、L-アスコルビン酸(塩)、第一鉄塩等の還元性金属(塩)、アミン類等が挙げられるが、特に限定されるものではないが、好ましくは、過硫酸塩および/または過酸化水素とのレドックス重合が適用される。また、これらの重合開始剤や還元剤の使用量は、単量体に対して、通常0.001～2モル%、好ましくは0.01～0.5モル%である。

【0020】

本発明で用いられる重合法としては、水溶液重合または逆相懸濁重合が適用され、水溶液重合は例えば米国特許4625001号、同4985514号、同5124416号、同5250640号、日本登録特許2966539号や、WO01/38402号、米国特許5149750号、同4769427号、同4873299号に例示されている。逆相懸濁重合とは、単量体水溶液を疎水性有機溶媒に1～0.1mm程度の粒子状で懸濁させる重合法であり、重合と同時に製品粒径のゲル粒子が得られる利点があり、例えば、米国特許4093776号、同4367323号、同4446261号、同4683274号、同52447

3 5 号などの米国特許に記載されている。

【0 0 2 1】

重合工程で得られたゲル状架橋重合体は、必要によりミートチョッパーや特願 2 0 0 1 - 2 3 2 7 3 4 号に例示のゲル粉碎機などで細分化される。さらに好ましくは乾燥され、必要により粉碎や分級される。乾燥温度や方法は特に限定されるものではないが、例えば、1 0 0 ~ 3 0 0 ℃の範囲内、より好ましくは 1 5 0 ~ 2 5 0 ℃の範囲内とすればよい。

【0 0 2 2】

吸水性樹脂が粉末の場合、その質量平均粒子径としては物性面から好ましくは 1 0 0 ~ 1 0 0 0 μm 、さらに好ましくは 2 0 0 ~ 6 0 0 μm 、特に 3 0 0 ~ 5 0 0 μm の範囲であり、さらに 8 5 0 μm 以上の粗粒子および 1 5 0 μm 以下の微粉末の含有量は少ないほど、具体的には各々 1 0 質量%以下、さらには 5 質量%以下、さらには 1 質量%以下が好ましい。その乾燥減量（粉末 1 g を 1 8 0 ℃で 3 時間加熱）から求められる樹脂固形分が 8 0 質量%以上、好ましくは 8 5 ~ 9 9 質量%、さらに好ましくは 9 0 ~ 9 8 質量%、特に好ましくは 9 2 ~ 9 7 質量%の範囲に調整される。さらに、嵩比重は 0. 5 ~ 0. 9 g / m l、さらには 0. 6 ~ 0. 8 g / m l、より好ましくは 0. 6 5 ~ 0. 7 5 g / m l とされる。

【0 0 2 3】

本発明においては、表面架橋処理を行う以前の、吸水性樹脂粉末の製造については、特に限定されるものではなく、公知の方法により行うことができる。例えば、特開 2 0 0 2 - 1 2 1 2 9 1 号に記載の方法を挙げることができる。

【0 0 2 4】

〔加熱処理工程〕

本発明の吸水性樹脂粉末の表面架橋処理方法においては、まず、上記吸水性樹脂粉末に対して、表面架橋剤を加えて加熱処理を行う。

【0 0 2 5】

吸水性樹脂粉末と表面架橋剤との混合は、各種混合機において、吸水性樹脂粉末 1 0 0 質量部に対して表面架橋剤を一般的に 0. 0 0 1 ~ 1 0 質量部、好まし

くは0.01~5質量部、より好ましくは0.05~3質量部の割合で行う。

混合は吸水性樹脂粉末を不活性溶媒に分散させて行ってもよいが、好ましくは、吸水性樹脂粉末に直接、表面架橋剤やその溶液ないし分散液を滴下ないし噴霧、好ましくは噴霧する。噴霧には後述の水噴霧装置が使用でき、噴霧する場合の液滴の大きさも後述する。

表面架橋剤は、好ましくは溶媒に添加され、溶液、特に水溶液とされた後、吸水性樹脂粉末と混合される。

その際の溶媒量は、吸水性樹脂粉末100質量部に対して、通常0.001~10質量部、好ましくは0.01~5質量部、さらに好ましくは0.05~3質量部の範囲となるようで適宜決定される。

混合機としては、高速パドルミキサー、気流形混合機、回転円盤型混合機、ロールミキサー、円筒型混合機、スクリュウ型混合機、タービュライザー、ナウタ型混合機、V型混合機、リボン型混合機、双腕型ニーダー、万能混合機、流動式混合機などが連続またはバッチ方式、好ましくは連続で使用されるが、好ましくは、攪拌翼が50rpm以上、更には100~10000rpmの高速攪拌混合機が適用される。

【0026】

表面架橋のための加熱温度は、表面架橋剤の種類にもよるが、好ましくは100℃以上、より好ましくは110~230℃、さらに好ましくは160℃~220℃であり、加熱時間は適宜決定されるが、好ましくは1~120分、より好ましくは5~60分の範囲である。また、加熱に用いられる加熱機は、連続式が好ましく、溝型混合乾燥機、ロータリー乾燥機、ディスク乾燥機、流動床乾燥機、気流型乾燥機、赤外線乾燥機、パドル型乾燥機、振動流動乾燥機等が挙げれる。

【0027】

本発明においては、加熱処理工程後、後述する冷却処理工程により、架橋反応を停止させる。

【0028】

本発明では、吸水性樹脂粉末が有する官能基（例えば酸基）と反応する表面架橋剤として、脱水反応性架橋剤が好ましく用いられる。ここで、脱水反応性架橋

剤とは、吸水性樹脂の官能基（特に表面近傍の官能基）と架橋剤とが脱水反応、好ましくは、脱水エステル化反応および／または脱水アミド化反応、さらに好ましくは、脱水エステル化反応を起こし架橋する架橋剤である。

具体的には、吸水性樹脂がカルボキシル基を含有する場合、多価アルコールなどのヒドロキシル基含有の架橋剤、多価アミンなどのアミノ基含有の架橋剤、さらには、アルキレンカーボネートやモノ、ジまたはポリのオキサゾリジノン化合物；3-メチル-3-オキセタンメタノール等のオキセタン化合物などの環状架橋剤であって、その環状架橋剤の開環反応に伴ってヒドロキシル基やアミノ基を生成した該ヒドロキシル基やアミノ基が架橋反応を行う環状架橋剤、などが脱水反応性を示す架橋剤として例示される。脱水反応性架橋剤の1種または2種以上が用いられるが、さらに、非脱水反応性の架橋剤、例えば、多価金属なども併用してもよい。

【0029】

本発明において使用できる脱水反応性架橋剤としては、吸水性樹脂の官能基と脱水反応を行う架橋剤ならば、制限なく使用できるが、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、2-ブテン-1, 4-ジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 2-シクロヘキサノール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレンオキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどの多価アルコール化合物；エチレンジアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリアミドポリアミン、ポリアリアルアミン、ポリエチレンイミン等の多価アミン化合物、並びに、それら多価アミンとハロエポキシ化合物との縮合物；1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2

ーオン、4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-エチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、1, 3-ジオキサ-2-オン、4-メチル-1, 3-ジオキサ-2-オン、4, 6-ジメチル-1, 3-ジオキサ-2-オン、1, 3-ジオキソパン-2-オン等のアルキレンカーボネート化合物、並びに、エチレングリコールビス(4-メチレン-1, 3-ジオキソラン-2-オン) エーテル等の多価アルキレンカーボネート化合物；モノ、ジまたはポリのオキサゾリジノン化合物；3-メチル-3-オキセタンメタノール等のオキセタン化合物ならびに多価オキセタン化合物；等より選ばれる1種または2種以上のものが例示できる。

【0030】

これら脱水反応性架橋剤の中でも、吸水性樹脂中のカルボキシル基とエステル反応で架橋するエステル反応性架橋剤、具体的には、多価アルコール、アルキレンカーボネート、オキサゾリジノン化合物、(多価)オキセタン化合物から選ばれた1種以上が好ましく、少なくとも多価アルコールを用いることが特に好ましい。

表面架橋剤としては、これら脱水反応性架橋剤に加えて、さらに、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリエチレンジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリシドール、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のエポキシ化合物；2, 4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の多価イソシアネート化合物；1, 2-エチレンビスオキサゾリン等の多価オキサゾリン化合物； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤；2, 2-ビスヒドロキシメチルブタノールトリス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]等の多価アジリジン化合物、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛、アルミニウム、鉄、クロム、マンガン、チタン、ジルコニウム等の多価金属塩が例示される。

【0 0 3 1】

本発明の表面架橋処理方法は、エステル反応性架橋剤を用いた表面架橋において特に効果的である。エステル反応性架橋剤では脱水エステル化反応のため高温を必要とし、また、そのエステル反応が100%完結しにくいいため、過剰な架橋剤を使用する必要がある、高温の脱水エステル化を停止させるため本発明の冷却工程が必要である。冷却工程がない場合、表面架橋工程のための反応機（加熱装置）から取出した吸水性樹脂粉末は高温を保持して脱水エステル化反応の進行中であるため、その後の工程（搬送工程、貯蔵工程、必要により造粒工程や添加剤の工程）で中途半端に脱水エステル化が進行して、吸水性樹脂の物性が低下したり、フレたりするので好ましくない。かかる現象は実験室レベルの生産やパイロットや小規模なプラントでの生産では本発明の冷却の効果は見られないが、スケールアップの過程で物性低下を解決すべく鋭意検討した結果、大規模な生産で発見することが見出された。

【0 0 3 2】

本発明の表面架橋処理方法は、架橋反応が脱水エステル化反応による場合に好ましく適用され、脱水エステル化反応であり、その反応が完結していない場合に より好適に適用される。即ち、脱水エステル化では架橋剤やその分解物（多価アルコールやアルキレンカーボネート、オキサゾリジノンらの架橋剤、ないしアルキレンカーボネート分解由来の多価アルコール、オキサゾリジノン分解由来のアルカノールアミン）が残存する時点で加熱架橋工程を終了させ、冷却工程において冷却を行い、架橋反応を停止させることが好ましい。

脱水エステル化反応を100%完結させる場合、反応時間が長く生産性が低下したり、高温での加熱処理に伴って吸水性樹脂が劣化したり着色したりするので好ましくない。本発明では脱水エステル化反応を100%完結させず、意図的に反応を急速冷却で停止させるため、反応時間が短くまた吸水性樹脂の劣化も見られない。表面架橋剤やその分解物の残存量は添加した架橋剤の5～95モル%、さらには10～90モル%、さらには20～70モル%の範囲に制御される。残存量が多すぎる場合、不経済であるのみならず物性を低下させる恐れがあり、また、残存量が少なすぎる場合、長時間の反応で劣化や着色の恐れがある。なお、

残存量は最終の吸水性樹脂より抽出して（必要により抽出液を濃縮さらに溶解させて）液体クロマトグラフィー分析するなどの手段で容易に定量できる。

【0033】

〔冷却処理工程〕

本発明の第一の吸水性樹脂粉末の表面架橋処理方法は、加熱処理工程後の表面架橋された吸水性樹脂粉末を、冷却処理工程として、気流下で攪拌冷却処理を行うことにより、表面架橋剤の反応を制御し、表面架橋反応などにより発生する水分の結露、それによる樹脂粒子の凝集を防ぎ、製造の安定化、また、樹脂の物性面での劣化を防ぐことができることを見出したものである。

【0034】

本発明において冷却処理工程に使用する冷却機は、上記表面処理を行った後、表面架橋された吸水性樹脂を室温～60℃程度まで冷却を施すために上記表面処理を行う装置に連結された装置である。用いる装置としては、溝型混合冷却機、ロータリー冷却機、ディスク冷却機、流動床冷却機、気流型冷却機、パドル型冷却機、振動流動冷却機、気流併用パドル冷却機等を挙げることができる。

【0035】

表面処理が終了した後、表面架橋された吸水性樹脂は連続的に連結された冷却機へ供給される。供給時の温度は（表面処理温度）～（表面処理温度－30℃）以内の範囲であり、雰囲気温度、連結距離等により変化する。

冷却機内において、吸水性樹脂は温度勾配を有する。冷却機入口付近では表面処理温度あるいはそれに近い温度を示し、出口付近では冷却予定温度に近い温度を有する。出口温度を支配する因子は、冷媒温度、冷却機伝熱面積、冷却機内滞在時間であるが、所望する出口温度となるように適宜設定すればよい。

【0036】

本発明においては、目的を達成するため、表面架橋後の加熱処理機から取り出した吸水性樹脂が好ましくは1分以内、さらには30秒以内に冷却されることが好ましく、冷却開始時の吸水性樹脂の温度が150～250℃であり、冷却後の温度が40～100℃、好ましくは50～90℃、より好ましくは50～80℃である。

【0037】

〔攪拌冷却処理〕

本発明の第一の吸水性樹脂粉末の表面架橋処理方法における攪拌冷却処理とは、機械的攪拌（気流による攪拌を組み合わせてもよい）による処理、または、振動による攪拌と気流による攪拌の組み合わせによる処理であり、吸水性樹脂粉末を攪拌させ、その際に、強制冷却機能を有する混合機（冷却機）中で連続またはバッチ方式に吸水性樹脂を冷却することを指し、必須条件として気流下で攪拌冷却処理がなされる。

〔機械的攪拌〕

攪拌冷却に用いられる回転軸の機械的攪拌装置としては、気流を通気させ且つ冷却機能を有する混合機が広く冷却機として使用され、具体的には、回転軸が水平で且つ容機自体も回転するタイプ（水平円筒型、傾斜円筒型、V型、2重円錐型、正立方体形、S字形、連続V型の各種混合機）、回転軸が垂直で容機自体の固定のタイプ（リボン型、スクリュウ型、円錐スクリュウ型、高速流動形、回転円盤型、マラー型の各種混合機）、回転形に内設羽根を設けた複合型混合機（水平円筒型、V型、二重円錐型）が挙げられ、好ましくは、吸水性樹脂粉末を攪拌させる回転攪拌翼を備えた容器固定型冷却機が用いられ、これらは連続またはバッチ方式、好ましくは連続で使用される。これは装置は気流が通気できるだけの十分な上部空間を有していることが必須であり、好ましくは、吸水性樹脂の充填率は内容積の10～90%、さらには20～80%の範囲で運転される。

【0038】

〔振動による攪拌〕

振動による攪拌とは、吸水性樹脂粒子に機械的な振動を与え、振動により粒子を3次元運動させることによりなされる攪拌操作である。

この振動による攪拌は、偏心モーター（振動モーター）、電磁石等を使用することにより可能である。尚、加振角度、振動数、ストロークの制御が容易であることから、偏心モーターが好ましい。

与える振動の方向（加振角度）により、粒子を上下運動させたり、横方向への並進運動変化させることが可能である。振動方向に関してはその装置にふさわし

い条件を適宜設定すればよい。

また、振動による攪拌において、装置内からの排出を促進するために、加振角を 0 より大きく 90° 未満に設定することが好ましい。この範囲外の場合、吸水性樹脂の振動による攪拌は起こるが排出されない、或いは、排出が強すぎて必要な滞在時間が稼げないなどの問題が発生する場合がある。より好ましい加振角は、30° を超え 70° 未満である。

例えば、振動流動冷却機の場合、加振角は 60° 程度、振動数は 1000 cps 程度、ストロークは 3 mm 程度である。

【0039】

〔気流による攪拌〕

気流による攪拌とは、吸水性樹脂粒子に気流をあて、その気流により粒子を 3 次元運動させることによりなされる攪拌操作である。気流を当てる方向については特に限定されないが、粒子に対して下方向から当てることが好ましい。

下方向から気流を当てる場合、その風速は攪拌を行いたい粒子のその気流中の終末速度（ここでの気流とは一般的には空気、窒素などである）以上の風速が必要である。終末速度は粒子径の大きいものほど大きく、一定の風速で攪拌を行った場合、粒子径の小さい粒子は激しく運動し、大きな粒子は穏やかに運動する。粒子の終末速度以上の風速を必要に応じて選択すればよい。

ここでいう風速とは、通常空塔風速といわれる風速であり、気流が流れる方向に対して垂直断面での風速を言う。

本発明における気流による攪拌において、風速は、通常、吸水性樹脂中の最大粒子径を有する吸水性樹脂粒子の終末速度を上限とし、好ましくは、重量平均粒子径を有する粒子の終末速度以下程度、より好ましくは重量平均粒子径を有する粒子の終末速度の 50% 以下程度である。

より具体的には、通常、最大風速は 5 m/s 程度であり、重量平均粒子径が 400 μ m 程度の場合は、好ましくは 2.5 m/s 以下、より好ましくは 1.3 m/s 以下である。風速が大きすぎると吸水性樹脂が装置から飛び出したり、風速が極端に小さいと、攪拌が行われないなどの問題が生じる。

尚、風速を厳密に制御することによって、吸水性樹脂粉末の分級を行うことも

できる。

【0 0 4 0】

振動流動冷却機とは、振動による攪拌と気流による攪拌を可能とする冷却機であり、振動と気流を併用して吸水性樹脂粉末を流動させながら冷却する装置である。例えば玉川マシナリー(株)製連続式振動乾燥・冷却機や(株)ダルトン製振動乾燥機・冷却機、月島機械(株)製振動式流動床乾燥・冷却機などが挙げられる。また、これらの装置内に冷却を促すために冷却管などの伝熱管を併設してもよい。

振動流動冷却機は、機械的振動及び気流により吸水性樹脂粉末層を流動させ、その際に冷却機内に導入された気流により吸水性樹脂は冷却される。振動数は通常 1 0 0 0 c p s (count per sec)、ストロークは 3 mm 程度である。

【0 0 3 7 - 4】

また、機械的攪拌と気流による流動攪拌を併用する装置としては日精エンジニアリング(株)製フリゴミックスや月島機械(株)製流動床付回転ディスク型乾燥・冷却機などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

また、機械的攪拌と気流を併用した冷却機は、機械的攪拌及び気流により吸水性樹脂粉末を攪拌し、その際に冷却機内面および／または回転攪拌軸との伝導伝熱および導入された気流により吸水性樹脂は冷却される。回転攪拌の速度は通常 1 ～ 1 0 0 0 r p m、より好ましくは 3 ～ 5 0 0 r p m、さらに好ましくは 5 ～ 1 0 0 r p m の範囲で攪拌混合される。この場合の気流流速は、線速（容器断面面積あたりの通気量）で通常 0 . 0 1 m / sec 以上、好ましくは 0 . 1 ～ 1 0 m / sec、さらに好ましくは 0 . 2 ～ 5 m / sec のである。

【0 0 3 7 - 5】

さらに、本願では気流下で吸水性樹脂粉末を機械的に攪拌冷却処理するが、その際、後述のように、吸水性樹脂を気流下で冷却処理すると同時にその吸水性樹脂微粒末ないし残存表面処理剤の少なくとも一部を除去することが好ましい。また、気流により該当吸水性樹脂微粒末ないし残存表面処理剤の少なくとも一部を除去するには気流が好適に用いられるが、気流攪拌で吸水性樹脂を流動させ、さらに吸水性樹脂が単に流動する以上の過剰の気流を供給して吸水性樹脂の微粉末

ないし残存架橋剤を除去することも好ましく、過剰な気流を底部より挿入した連続移動流動床も本願の冷却機として使用できる。

【0037-6】

すなわち、第一の発明には、気流下で、機械的攪拌（気流による攪拌を組み合わせてもよい）又は振動による攪拌と気流による攪拌の組み合わせにより攪拌混合にする冷却機が使用され、第二の発明には気流により該当吸水性樹脂微粒末ないし残存表面処理剤の少なくとも一部を除去されるが、かかる冷却機としては、十分な気流が通気でき且つ冷却できる構造ならば特に制限はなく、第一の発明に使用される気流を通気した攪拌混合する冷却機に加えて、さらに連続移動流動床も冷却機として使用できる。

【0041】

本発明において攪拌冷却処理を行うために使用する攪拌冷却機は、回転攪拌軸を有することが好ましく、回転攪拌軸は1軸または複数軸（2軸、3軸など）であり、それらは通常回転攪拌翼（パドル）を有して冷却機内で吸水性樹脂粉末の回転攪拌がなされる。冷却機内部は実質的に吸水性樹脂粉末が下部に充填ないし堆積された状態で回転攪拌され、その際、冷却機内面および／または回転攪拌軸伝導電熱で吸水性樹脂粉末が冷却（急冷）される。回転攪拌の速度は通常1～1000rpm（Revolutions per minute）、より好ましくは3～500rpm、さらに好ましくは5～100rpmの範囲で回転攪拌がなされる。回転速度が遅い場合、十分な冷却効果が達成されず本発明の効果が得られないし、また、回転速度が高すぎると摩擦により吸水性樹脂が劣化して物性が低下する。

このような攪拌冷却機として、例えば、図1～図3に示される回転攪拌翼を有する冷却機を挙げることができる。

図1は、回転攪拌翼1を有する冷却機の上部のふたを除き、上から見た図である。軸2は、モーターなどの動力により駆動し、回転攪拌翼1を回転させる。

図2は、図1の冷却機の側面図であり、樹脂粉末を投入口3より投入し、回収口6より回収する。投入口3、回収口6、排気口4及び5を利用し、ジャケット内を減圧、気流を導入することができる。

図3は、図2の線A-Aに沿う断面図である。底部ジャケット7及び上部ジャ

ケット 8 内において回転攪拌翼 1 が軸 2 の駆動により回転する。

【0 0 4 2】

かかる冷却機は連続フィードされ、それらは縦置き（吸水性樹脂は上から下へフィード）でもよく、横置き（吸水性樹脂は横方向へフィード）でもよい。これら冷却機の内部の充填状態は適宜決定されるが、通常、自重で積層（通常 1 ～ 1 0 0 c m、好ましくは 5 ～ 8 0 c m、より好ましくは 1 0 ～ 5 0 c m の厚み）させた状態で吸水性樹脂粉末が充填されて、それらが好ましくは回転攪拌されている。

【0 0 4 3】

（気流下）

気流下とは、冷却機の空間に気流（気体の流れ）があることが必須であり、強制的な外部からの又は外部への通気がない場合、冷却後の吸水性樹脂に吸湿流動性（吸湿後の粉体流動性・Anti-Blocking性）が劣るのみならず、さらに加圧下吸収倍率など物性的にも安定しない。

気流として、空気や不活性気体（窒素ガスなど）ないしそれらの混合物が用いられ、減圧、加圧、常圧のいずれの気流であってもよい。

通常 - 5 0 ℃ ～ 1 0 0 ℃、好ましくは 0 ～ 5 0 ℃、より好ましくは 1 0 ～ 4 0 ℃ の気流が冷却機に通気されるように、冷却機の外側に送風ないし減圧機構を有すればよい。尚、冷却機によっては、回転攪拌軸（攪拌翼）を有するタイプのものであるが、これらの回転は気流を生じせしめるものではない。

冷却機の構造は壁面に冷媒を流したジャケットを有する伝導電熱による冷却が好ましく、さらに、その他の方法を併用してもよい。冷媒温度としては、通常 - 5 0 ℃ ～ 9 0 ℃、好ましくは 0 ～ 7 0 ℃、より好ましくは 1 0 ～ 6 0 ℃ である。冷媒の温度が低すぎる場合、吸水性樹脂が凝集する恐れがあり、また、冷媒の温度が高すぎる場合、十分な冷却効果が得られない。

【0 0 4 4】

気流を通気する方法としては、攪拌冷却する場合、冷却機的一方を吸気口を開けてさらに別の口から吸引（減圧）する方法、さらに、冷却機的一方を排気口を開けてさらに別の口から送風（加圧）する方法、などが挙げられるがそれらは問

わない。また、吸気口や排気口は気流だけではなく、吸水性樹脂の排気口や注入口と兼ねてもよいが、好ましくは、別途、設置される。

【0045】

気流は、好ましくは減圧条件（吸引条件）でなされ、その減圧度は、好ましくは0.5～300 mmH₂O、より好ましくは1～100 mmH₂O（水柱圧）、さらに好ましくは5～50 mmH₂Oである。減圧が不十分でも過剰であっても十分な冷却効果が得られず好ましくない。

【0046】

〔気流による吸水性微粒子ないし残存表面処理剤の一部の除去〕

本発明の第二の吸水性樹脂粉末の表面架橋処理方法は、冷却処理工程において、気流により、吸水性微粒子ないし残存表面処理剤の少なくとも一部を除去することにより、得られる吸水性樹脂粉末の物性が良好となることを見出されたものである。尚、この場合、冷却処理工程は、気流下での冷却処理であればよいが、上述した気流下の攪拌冷却処理が好ましい。

【0047】

気流による吸水性樹脂微粒子ないし残存表面処理剤の少なくとも一部は、上部空間の有する装置に吸水性樹脂を連続的に投入、好ましくは下させて投入して、吸水性樹脂の粉塵を冷却機内部で発生させその粉塵を気流で除去すればよい。また、吸水性樹脂を冷却することで残存表面処理剤を上部空間に発生させて、発生した残存架橋剤を気流で除去すればよい。また、第一の発明に使用される気流を通気した機械的に攪拌混合にする冷却機を用いる場合、吸水性樹脂は機械的に攪拌、好ましくは回転攪拌翼で機械的に攪拌させるが、その際に、吸水性樹脂微粒子ないし残存表面処理剤の少なくとも一部を除去するに十分な量を気流を通気すれば良く、その量は適宜決定されるが、好ましくは前述の範囲に減圧されて通気される。また、さらに連続移動流動床も本願の冷却機として使用する場合、その気流の通気量は吸水性樹脂が単に流動する以上の過剰の気流を供給して吸水性樹脂の微粉末ないし残存架橋剤を除去すればよい。

捕捉した吸水性樹脂微粉末は、そのまま、または必要により造粒して再利用することができる。

【0048】

除去される吸水性樹脂の微粉末としては粒子径 $150\mu\text{m}$ 以下、さらには $106\mu\text{m}$ 以下の微粒が除去され、その除去量は全体の $0.01\sim 10$ 質量%、さらには $0.05\sim 5$ 質量%、 $0.1\sim 3$ 質量%の範囲である。除去量が少ない場合、吸湿流動性や加圧下吸収倍率などの諸物性が低下してしまい、また、除去量が多い場合、収率が低下する。なお、気流により除去された吸水性樹脂粉末は適宜、リサイクルないし別途、吸水性樹脂の微粉末として使用すればよい。

また、気流を用いて残存架橋剤が除去されることが好ましい。除去量は、好ましくは使用した架橋剤の $0.01\sim 50$ 質量%、より好ましくは $0.05\sim 40$ 質量%、特に好ましくは $0.1\sim 30$ 質量%である。残存架橋剤が除去されることで、吸湿流動性など吸水性樹脂の諸物性が向上する。

【0049】

〔処理量〕

上記の気流下での攪拌冷却工程及び気流による吸水性微粒子ないし残存表面処理剤の一部の除去による効果は、1ライン当り一定量以上の大規模な生産、そして、特に連続生産に適するものである。大規模な生産、例えば、1ライン当りの生産量が $300\text{Kg}/\text{時間}$ 以上、さらには $500\text{Kg}/\text{時間}$ 以上、特に $700\text{Kg}/\text{時間}$ 以上である冷却工程を有するような生産において、吸水性樹脂粉末の物性向上の効果が顕著となる。これは、大規模な生産においては、樹脂粉末の形態等による流動性低下、閉塞など物性劣化の原因が多様にあるが、本発明においてはそれらを回避することができるためと考えられる。

処理量の上限は特にないが、あまりスケールが大きくなりすぎると、制御が困難となったり物性が低下したりする場合もあり、通常、装置当り $10000\text{kg}/\text{時間}$ 程度までならかかる問題も発生しないので好ましい。

【0050】

前述の冷却機は連続フィードされるよう配置されることが好ましいが、それらは縦置き（吸水性樹脂は上から下へフィード）でもよく、横置き（吸水性樹脂は横方向へフィード）でもよいが、得られる樹脂粉末の物性の点で、好ましくは、縦置きに設置される。これら冷却機は垂直ないし水平に設置されるのではなく、好

ましくは、下向きの傾斜、特に横置きが設置されて下向きの傾斜を有することが好ましい。傾斜を有しない場合、加熱された吸水性樹脂の粉体特性として安定的にフィードが困難であり、物性が低下したり、安定しない場合がある。かかる下向きの傾斜は適宜決定されるが、好ましくは $0.1 \sim 30^\circ$ 、さらに好ましくは $1 \sim 20^\circ$ 、より好ましくは $3 \sim 15^\circ$ 程度の下向き傾斜を有することが好ましい。

さらに、本発明は、吸水性樹脂粉末に表面架橋剤を加えて加熱処理して表面架橋する方法において、下向きの傾斜を有する反応装置を用いることが好ましい。すなわち、上述の傾斜を有する冷却機のみならず、冷却前の加熱処理にも同様の傾斜が好ましく適用され、本発明の吸水性樹脂の物性工程を図ることが可能となる。下向き傾斜で粉体の連続運転のピストンフロー性を向上し、また、製品変更時にその切り替えが容易になる。

【0051】

また、上記の吸水性樹脂粉末の表面架橋処理方法において、冷却工程において、後述するような水性液の添加を行うことも好ましい。

【0052】

〔水性液添加〕

更に、本発明の第三の吸水性樹脂粉末の表面架橋処理方法の好ましい態様としては、表面架橋処理後の冷却時に、水ないし水を主成分とする水性液（以降、合わせて水性液という）を吸水性樹脂粉末の温度が $40 \sim 100^\circ\text{C}$ の場で添加することにより、微粉末及び発塵の低減が可能となり、通常の造粒工程を必要としない吸水性樹脂粉末の形態を得ることができること、即ち、上記水性液の添加により造粒することができることを見出したものである。即ち、高コストの造粒専用の設備を使用することなく、造粒が容易に行われるのである。

尚、この場合、冷却処理の条件は、冷却処理開始時において、吸水性樹脂粉末の温度が 100°C を超えており、冷却処理後により、好ましくは 70°C 以下に冷却されるものである。尚、冷却処理は、上述した気流下での冷却処理が好ましく、気流下での攪拌冷却処理が更に好ましい。

【0053】

吸水性樹脂粉末への水性液の添加により、発熱反応が起こり、吸水性樹脂が発熱するが、同時に冷却機中で強制冷却されているので、吸水性樹脂の表面特性が変化してさらに物性の優れたものが得られ、また、微粉末の発生が抑制され、樹脂粉末の形態も良好になるものと考えられる。

また、水性液の添加によって吸湿流動性がさらに改善され、また、吸水性樹脂の微粉末が低減され、且つその後のプロセスでの吸水性樹脂の表面破壊も防ぐことができる。

この水性液の特定の添加方法により、平均粒子径 $200 \sim 600 \mu\text{m}$ 、好ましくは $300 \sim 500 \mu\text{m}$ で、 $150 \mu\text{m}$ 以下の微粉末が 5 質量%、好ましくは 3 質量%、さらには 1 質量% 以下に制御された吸水性樹脂粉末を得ることができる。

【0054】

冷却機への水性液の添加は、吸水性樹脂粉末の温度が $40 \sim 100^\circ\text{C}$ であり、好ましくは $50 \sim 90^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $60 \sim 80^\circ\text{C}$ である場で行う。これら好ましい温度領域を冷却機内で見いだす手法は、例えば設定運転条件下で実際に測定を行うか、あるいは、冷却機入口、出口の吸水性樹脂温度、吸水性樹脂比熱、供給速度、冷媒の入口、出口温度等から、向流あるいは並流接触式の熱交換機を仮定し、総括伝熱係数を算出し、伝熱面積を流れ方向の距離の関数とし、数値解析により温度を見いだせばよい。

【0055】

添加される水性液の温度は、通常 $0 \sim$ 沸点未満、好ましくは $10 \sim 50^\circ\text{C}$ である。

水性液の添加量は、吸水性樹脂粉末 100 質量部に対して、通常 0.01～50 質量部、好ましくは 0.01～30 質量部、より好ましくは 0.1～10 質量部である。

【0056】

水性液を添加するための水噴霧装置については、目的にかなう噴霧装置であれば特に限定されないが、水性液を狭い面積に、均一に噴霧できる装置が望ましい。好ましくは、フラットスプレー、ホローコーン、フルコーンのスプレーパター

ンを有する一流体型あるいは2流体型スプレーが挙げられ、さらに好ましくは、狭い領域に噴霧するために、狭角のスプレーが挙げられる。

【0057】

噴霧する液滴サイズは、特に限定されないが、10～1000 μm であることが好ましい。液滴サイズがあまりに大きいと吸水性樹脂の含水率が不均一になり、多量に吸水した粒子がだまとなって装置の閉塞を起こすことがある。また、10 μm 未満の場合、噴霧した水が吸水性樹脂に有効に付着せず、飛沫として装置内から外部に排気されたり、結露水となって問題を起こす。最適な液滴サイズは50～500 μm である。

一般的傾向としては、装置内での気流が緩やかであれば、液滴サイズは小さくてもよく、気流が早い場合は飛沫として逃げることを抑止するため、大きい液滴で実施することが肝要である。

【0058】

水性液が吸水性樹脂以外に接しないように水性液を添加することが好ましいが、添加水性液が吸水性樹脂粉体以外の装置内部分に接する可能性がある場合は、例えば、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリプロピレングリコール（PPG）等の付着防止剤を含有させることが好ましい。

【0059】

添加水性液の中に、付加機能を発現させるための各種添加剤を溶解又は分散させても良い。このような添加剤として、金属塩、酸、アルカリ、消臭剤、着色剤、無機或いは有機性抗菌剤等を挙げることができる。より具体的には、例えば、残存モノマー低減のための亜硫酸水素ナトリウム（SBS）などの亜硫酸塩、吸水速度を調節するための有機または無機塩基、有機酸または無機酸、一価金属塩または多価金属塩（例えば硫酸アルミニウム）、消臭機能を付与するための消臭剤、ビジュアルな価値を付与するための着色料、耐尿性を向上させるための各種キレート剤等を含有させることができる。

水性液における各種添加剤の濃度は、総量として、通常0.01～50質量%、好ましくは0.1～40質量%、より好ましくは1～30質量%である。

【0060】

本発明の第一、第二および第三の方法で得られる吸水性樹脂は、生理食塩水に対する加圧下吸水倍率（4.9 kPa）が好ましくは20 g/g以上、より好ましくは23 g/g以上、さらに好ましくは25 g/g以上である。また、生理食塩水に対する加圧下吸収倍率（1.9 kPa）も通常20 g/g以上、好ましくは25 g/g以上、さらに好ましくは28 g/g以上、特に好ましくは32 g/g以上であり、無荷重下での吸水倍率も25 g/g以上、さらには好ましくは28 g/g以上、特に好ましくは32 g/g以上という高物性の吸水性樹脂を、本発明の方法では容易且つ安定的に製造することができる。また、加圧下通液量（SFC）は 10×10^{-7} 以上、好ましくは 20×10^{-7} 以上、さらに好ましくは 50×10^{-7} [$\text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$]以上とされる。

【0061】

本発明の方法によれば、無加圧下の吸収倍率、加圧下の吸収倍率、可溶分のバランスに優れた良好な吸収特性を備えた吸水性樹脂を簡便に製造することができる、農園芸保水剤、工業用保水剤、吸湿剤、除湿剤、建材、などで広く用いられるが、本願の吸水性樹脂は、紙おむつ、失禁パット、母乳パット、生理用ナプキンなどの衛生材料に特に好適に用いられる。さらに、本発明の吸水性樹脂は上記3つの物性にバランスよく優れるため、衛生材料、（特に紙おむつ）は、吸水性樹脂の濃度（吸水性樹脂および繊維基材の合計に対する吸水性樹脂の質量比）が高濃度、具体的には、30～100質量%、好ましくは40～100質量%の範囲、さらに好ましくは50～95質量%で使用可能である。

【0062】

【実施例】

以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、吸水性樹脂ないし吸水剤の諸性能は、以下の方法で測定した。

【0063】

なお、衛生材料などの最終製品として使用された吸水剤の場合は、吸水剤は吸湿しているので、適宜、吸水剤を最終製品から分離して減圧低温乾燥後（例えば、1 mmHg以下、60℃で12時間）に測定すればよい。また、本発明の実施

例および比較例において使用された吸水性樹脂の含水率はすべて 6 質量%以下であった。

【0 0 6 4】

(1) 無加圧下吸収倍率 (0.90 質量%生理食塩水に対する無加圧下で 30 分の吸収倍率 / C R C)

室温 (20 ~ 25℃)、湿度 50 R H % 条件下で、吸水性樹脂粉末 0.20 g を不織布製の袋 (60 mm × 60 mm) に均一に入れてシールした後、室温で 0.9 質量%生理食塩水中に浸漬した。30 分後に袋を引き上げ、遠心分離機 (株式会社コクサン社製遠心機：型式 H - 1 2 2) を用いて 250 G で 3 分間水切りを行った後、袋の質量 W_1 (g) を測定した。また、同様の操作を吸水性樹脂あるいは吸水剤を用いずに行い、その時の質量 W_0 (g) を測定した。そして、これら W_1 、 W_0 から、次式に従って無加圧下吸収倍率 (g / g) を算出した。

無加圧下吸収倍率 (g / g)

$$= (W_1 (g) - W_0 (g)) / \text{吸水性樹脂ないし吸水剤の質量 (g)}$$

【0 0 6 5】

(2) 加圧下吸収倍率 (0.90 質量%生理食塩水に対する 4.83 k P a で 60 分の加圧下吸収倍率 / A A P)

内径 60 mm のプラスチックの支持円筒の底に、ステンレス製 400 メッシュの金網 (目の大きさ 38 μ m) を融着させ、室温 (20 ~ 25℃)、湿度 50 R H % の条件下で、該網上に吸水性樹脂 0.90 g を均一に散布し、その上に、吸水剤に対して 4.83 k P a (0.7 p s i) の荷重を均一に加えることができるよう調整された、外径が 60 mm よりわずかに小さく支持円筒との隙間が生じず、かつ上下の動きが妨げられないピストンと荷重とをこの順に載置し、この測定装置一式の質量 W_a (g) を測定した。

直径 150 mm のペトリ皿の内側に直径 90 mm のガラスフィルター (株式会社相互理化学硝子製作所社製、細孔直径：100 ~ 120 μ m) を置き、0.90 質量%生理食塩水 (20 ~ 25℃) をガラスフィルターの上面と同じレベルになるように加えた。その上に、直径 90 mm の濾紙 1 枚 (ADVANTEC 東洋株式会社、品名：(JIS P 3801、No. 2)、厚さ 0.26 mm、保留粒子径 5 μ m) を載せ

、表面が全て濡れるようにし、かつ過剰の液を除いた。

上記測定装置一式を前記湿った濾紙上に載せ、液を荷重下で吸収させた。1 時間後、測定装置一式を持ち上げ、その質量 W_b (g) を測定した。そして、 W_a 、 W_b から、次式に従って加圧下吸収倍率 (g/g) を算出した。

$$\text{加圧下吸収倍率 (g/g)} = (W_a \text{ (g)} - W_b \text{ (g)}) / \text{吸水剤の質量 (0.9 g)}$$

【0066】

(3) 質量平均粒子径

吸水性樹脂粉末を目開き $850 \mu\text{m}$ 、 $600 \mu\text{m}$ 、 $500 \mu\text{m}$ 、 $425 \mu\text{m}$ 、 $300 \mu\text{m}$ 、 $212 \mu\text{m}$ 、 $150 \mu\text{m}$ 、 $106 \mu\text{m}$ 、 $75 \mu\text{m}$ などの J I S 標準ふるいで篩い分けし、残留百分率 R を対数確率紙にプロットした。これにより、質量平均粒子径 (D_{50}) を読み取った。

分級方法は、吸水性樹脂粉末 10.0 g を、室温 ($20 \sim 25^\circ\text{C}$)、湿度 $50 \text{ RH}\%$ の条件下で、目開き $850 \mu\text{m}$ 、 $600 \mu\text{m}$ 、 $500 \mu\text{m}$ 、 $300 \mu\text{m}$ 、 $150 \mu\text{m}$ の J I S 標準ふるい (THE IIDA TESTING SIEVE: 径 8 cm) に仕込み、振動分級機 (IIDA SIEVE SHAKER TYPE: ES-65 型、SER. No. 0501) により、10 分間、分級を行った。

【0067】

(4) 吸湿流動性

吸湿性樹脂粉末 1.0 g を直径約 50 mm のアルミ皿上に薄く散布し、 37°C 、 $60 \text{ RH}\%$ の条件下に 30 分間放置し、吸湿後の流動性をアルミ皿を傾斜して、目視で評価した。

○： 粉末の流動性良好

△： 一部凝集

×： 完全に凝集

【0068】

(5) 水可溶性分

吸水性樹脂 500 mg を $1,000 \text{ ml}$ の室温の脱イオン水に分散し、 40 mm のマグネテックスターラーで 16 時間攪拌後、ろ紙 (TOYO、No. 6) で膨潤ゲルを分離し、ろ過した。次いで、吸水性樹脂から溶出した濾液中の水溶性ポリア

クリル酸塩を、メチルグリコールキトサンとポリビニル硫酸カリウムを用いてコロイド滴定することで、吸水性樹脂中の水可溶分の質量%（対吸水性樹脂）を求めた。

（6）残存モノマー

上記（5）において、別途、調整した2時間攪拌後の濾液を液体クロマトグラフィーでUV分析することで、吸水性樹脂の残存モノマー量（質量 ppm/対吸水性樹脂）も分析した。

【0069】

（7）加圧下通液性（SFC）

加圧下通液性の測定方法としては、WO95/22356に従って、吸水性樹脂0.9gを20g/cm²（約1.9kPa）の荷重下で1時間膨潤させたのち、0.0018M-NaCl溶液（20-25℃）による20g/cm²（約1.9kPa）での膨潤ゲルの生理塩流れ誘導性（Saline Flow Conductivity/SFCと略する）を求めた。なお、単位は[cm³・s・g⁻¹]であり、数値が大きいほど、通液性が大きい。

【0070】

（製造例1A）

ポリエチレングリコールジアクリレート（n=9）0.05モル%（対単量体）を架橋剤として含む、71モル%が中和された濃度38質量%アクリル酸部分ナトリウム塩水溶液を、水平スチールベルト重合機に連続的に供給し、連続的に静置水溶液重合（ベルト滞留時間：約30分、厚み：約25mm）し、得られた吸水性樹脂の含水ゲル状架橋重合体をミートチョッパーで粒子状に粗砕し、これをバンド乾燥機の多孔板上に薄く広げて載せ、160～180℃で30分間連続熱風乾燥した。乾燥機出口でブロック状の乾燥重合体を得られた。この乾燥重合体を取り出したと同時に解砕し、得られた粒子状乾燥物を1100Kg/hで3段ロールグラニュレーター連続供給することで粉碎した。得られた約60℃の粒子状吸水性樹脂の粉末を、網目開き850μmのふるい網を有する篩い分け装置で分級し、90質量%以上が850μm未満で150μm以上のサイズの吸水性樹脂粉末（質量平均粒子径：400μm）を得た。得られた不定形吸水性樹脂粉

末(1)の無加圧下の平均吸収倍率(CRC)は40 g/g、水可溶分量は11質量%であった。

さらに、吸水性樹脂粉末(1)を、高速連続混合機(ホソカワミクロン社製タービュライザー/1000 rpm)に1000 Kg/hで連続供給して、さらに、吸水性樹脂粉末(H)に1, 4-ブタンジオール/プロピレングリコール/水=0.38/0.63/3.5/0.3(質量%/対粉末)からなる表面架橋剤水溶液を、平均粒径約200 μ mの液滴になるスプレーで噴霧し混合した。次いで、得られた混合物を195℃で50分間、パドル型低速攪拌型間接加熱乾燥機(パドルドライヤー)により連続的に加熱処理することで残存多価アルコールを数千 ppm含む吸水剤粉末(表面架橋された吸水性樹脂粉末)を得た。

【0071】

(実施例1A)

製造例1Aのパドルドライヤー(奈良機械(株)製)による加熱処理に引き続き、更に直列に接続された同様のパドルドライヤーに40℃の冷媒(冷水)を流した冷却機の上部空間にわずかに吸引気流を通して内部を100 mmH₂Oの減圧とした冷却装置(ジャケットは40℃)により、吸水性樹脂粉末の冷却を行い、冷却後に850 μ mのふるいで分級した結果、得られた吸水性樹脂粉末の吸湿時の流動性は優れ、物性も時間ごとに安定し、さらに微粉(100 μ m以下)も実質なく、また、製造時の凝集も見られなかった。結果を表1に示す。なお、冷却時に気流によって吸水性樹脂微粉末の一部を除去した。

【0072】

(実施例2A)

実施例1Aにおいて、実施例1Aのパドルドライヤーの加熱処理に引き続いて、流動床を用いて収率100%の気流条件下で冷却した。なお、冷却時のサイクロンで微粉の一部を除去した。

【0073】

(比較例1A)

実施例1Aにおいて冷却装置を設置せず、850 μ mのふるいで分級して直接、製品ホッパーに貯蔵した。その結果、物性のフレや低下が見られ、さらに吸湿

時の流動性も悪く微粉（ $100\mu\text{m}$ 以下）も若干0.2%含まれ、また、長時間製造では製造時の凝集も見られた。

【0074】

（比較例2A）

実施例1Aにおいて、冷却装置内に減圧による気流を導入しなかったところ、24時間連続運転において吸水性樹脂の付着や凝集が徐々に見られた。さらに吸湿時の流動性も悪く微粉（ $100\mu\text{m}$ 以下）も若干0.1%含まれた。

【0075】

（比較例3A）

実施例1Aにおいて、実施例1Aのパドルドライヤーの加熱処理に引き続いて、流動床（（株）大川原製作所コンダクションフロー）を用いて収率100%の気流条件下で冷却した。なお、収率100%とは吸水性樹脂が流動するに必要十分な気流で、最終的にすべて吸水性樹脂が出口から排出される条件を指す。

【0076】

表1

	CRC (g/g)	AAP (g/g)	吸湿流動性	架橋剤・微粉 除去
実施例1A	30	25	○	あり
実施例2A	30	25	△	あり
比較例1A	29	23	×～△	なし
比較例2A	29	24	×～△	なし
比較例3A	29	24	△	なし

【0077】

気流下攪拌冷却処理を行った実施例1Aは、比較例1A及び2Aと比べ、吸水性能及び吸湿流動性のいずれにも優れていることがわかる。

また、実施例1Aは、冷却機からの気流を捕集したところ、吸水性樹脂微粉末と残存架橋剤が除去されていた。

気流下冷却処理、微粉の一部除去を行った実施例2Aは、微粉の一部除去を行わない比較例3Aと比べ、吸水性能に優れていることがわかる。

【0078】

(製造例 1：不定形破碎状吸水性樹脂 1 の製造)

アクリル酸 634.9 g、37 質量%アクリル酸ナトリウム水溶液 5564.2 g、内部架橋剤として、エチレングリコールの繰り返し単位が 8 であるポリエチレングリコールジアクリレート 9.0 g 及び水 322 g からなる単量体水溶液を 2 本のシグマ型羽根を有する内容積 10 L のジャケット付きステンレス製ニーダーに蓋をつけた反応機に供給し、反応系の温度を 25℃ に保ちながら、窒素ガスを 30 分間供給して脱気を行った。

次いで、上記反応液を攪拌しながら過硫酸ナトリウムの 15% 水溶液 24.6 g と L-アスコルビン酸の 0.2 質量%水溶液 15.4 g を添加したところ、20 秒後に重合が開始し、10 分後に反応系はピーク温度に達した。重合が開始して 30 分後に含水ゲル状重合体を取り出した。得られた含水ゲル状重合体は、その径が 5 mm 以下に細分化されていた。この得られた含水ゲル状重合体を目開き 300 μ m の金網上に広げ、170℃ で 60 分間熱風乾燥した。この乾燥物をロールミルで粉碎し、さらに JIS 850 μ m と 197 μ m の 2 連からなるふるいで分級し、197 μ m のふるい上留分を得た。得られた不定形破碎状吸水性樹脂粉末の生理食塩水に対する吸水倍率 (CRC) は 36 g/g であった。

【0079】

(製造例 2：不定形破碎状吸水性樹脂 2 の製造)

アクリル酸 507.9 g、37 質量%アクリル酸ナトリウム水溶液 5374.9 g、内部架橋剤として、エチレングリコールの繰り返し単位が 8 であるポリエチレングリコールジアクリレート 4.1 g 及び水 647 g からなる水溶液に、過硫酸ナトリウムの 15% 水溶液 22.6 g と L-アスコルビン酸の 0.2 質量%水溶液 14.1 g を添加して、製造例 1 と同様にして重合、乾燥、粉碎を行った。さらに JIS 850 μ m と 197 μ m の 2 連からなるふるいで分級し、197 μ m のふるい上留分を得た。得られた不定形破碎状吸水性樹脂粉末の生理食塩水に対する吸水倍率 (CRC) は 48 g/g であった。

【0080】

(参考例 1)

製造例 1 で得られた不定形破碎状の吸水性樹脂 1 を 6 0 g / 分で連続的に高速混合機に供給し、吸水性樹脂 1 0 0 質量部に対して、1, 4 - ブタンジオール / プロピレングリコール / 水 = 0. 3 2 / 0. 5 / 2. 7 3 質量部からなる水性液（表面処理剤と称す）を高速混合機中で噴霧添加した。さらに表面処理剤が噴霧添加された吸水性樹脂を、平均滞在時間が約 4 0 分になるように出口堰高さを調整した、総内容積 4. 6 L のパドル型低速攪拌型間接加熱乾燥機（（株）栗本鐵工所製 C D ドライヤー C D - 8 0 型、以下熱処理機と称す）に連続的に供給した。熱媒温度は 2 1 0 °C であった。

加熱して表面架橋された吸水性樹脂をさらに平均滞在時間が約 3 0 分になるように出口堰高さが調整され、直列に設置された同装置に連続的に供給して、攪拌冷却した。供給時の吸水性樹脂の温度は 2 0 5 °C、排出時の吸水性樹脂の温度は 6 0 °C であった。用いた冷媒の温度は 4 0 °C であった。（以上、熱媒に代えて冷媒を流した場合、冷却機と称する）

尚、冷却機の上部空間にわずかに吸引気流を通して内部を 1 0 0 mm H₂O の減圧とした。

得られた表面架橋された吸水性樹脂の無荷重下での吸水倍率（C R C）は 2 8 g / g、加圧下吸水倍率（A A P）は 2 4 g / g であった。

吸水性樹脂 1 の試験開始時の 1 5 0 μm 以下の微粉量は 1. 9 質量% であったのに対し、試験後は 2. 4 質量% に増加していた。粒子の破壊が起こるとともに、微粉が増加し、粉塵の発生しやすい、ハンドリング性の悪い吸水性樹脂であった。

【0 0 8 1】

（実施例 1）

参考例 1 と同様に、吸水性樹脂 1 を 6 0 g / 分で、連続的に表面処理水溶液を噴霧添加しながら直列に接続された、総内容積 4. 6 L のパドル型低速攪拌型間接加熱乾燥機（（株）栗本鐵工所製 C D ドライヤー C D - 8 0 型）に供給した。熱処理機の熱媒温度は同 2 1 2 °C、冷却機の冷媒温度は 4 0 °C であった。

冷却機の全長に対して、出口側からみて 1 / 3 長の位置の温度を測定したところ、6 5 °C であったので、その位置の頭上から、スプレーイング システムス

ジャパン社製 2 流体ノズル (エアートマイジングノズル SUF1 フラットパターン) を用い、水供給量 0.6 g/分、空気圧力 0.02 MPa の条件で、水を噴霧添加した。水を噴霧添加された吸水性樹脂は装置内で塊状物 (ダマ) 等を発生せず、さらさらな状態で出口から放出された。排出された吸水性樹脂の温度は 60℃ であった。装置内への吸水性樹脂の付着は観察されなかった。得られた吸水性樹脂中の 150 μm 以下の微粉は 1.6 質量% であり、参考例 1 と比較して、破壊が抑制されたとともに、参考例 1 の結果を基準として、150 μm 以下の微粉が 33% 低減されていた。また、粉塵の発生も少なかった。得られた吸水性樹脂の性能はほぼ同じであったが、加圧下吸水倍率 (AAP) は 25 g/g に向上していた。

【0082】

(実施例 2)

実施例 1 と同様に行い、水供給量を 1.8 g/分にして同様に行った。水を噴霧添加された吸水性樹脂は装置内で塊状物 (ダマ) 等を発生せず、さらさらな状態で出口から放出された。排出された吸水性樹脂の温度は 58℃ であった。装置内への吸水性樹脂の付着は観察されなかった。得られた吸水性樹脂中の 150 μm 以下の微粉は 1.2 質量% であり、参考例 1 と比較して、破壊が抑制されたとともに、参考例 1 の結果を基準として、150 μm 以下の微粉が 50% 低減されていた。また、粉塵の発生も少なかった。

【0083】

(実施例 3)

実施例 1 と同様に行い、水供給量を 3 g/分にして同様に行った。水を噴霧添加された吸水性樹脂は装置内で塊状物 (ダマ) 等を発生せず、さらさらな状態で出口から放出された。排出された吸水性樹脂の温度は 55℃ であった。装置内への吸水性樹脂の付着が観察された。得られた吸水性樹脂中の 150 μm 以下の微粉は 1.0 質量% であり、参考例 1 と比較して、破壊が抑制されたとともに、参考例 1 の結果を基準として、150 μm 以下の微粉が 58% 低減されていた。また、粉塵の発生も少なかった。

【0084】

(実施例 4)

実施例 3 において、装置内への吸水性樹脂の付着が観察されたので、噴霧添加する水を平均分子量が約 400 のポリエチレングリコールを 1 質量%含有する水溶液に変更した。ポリエチレングリコールを添加することで装置内への吸水性樹脂付着が減少すると共に、付着した吸水性樹脂も容易に装置内表面から脱離した。

得られた吸水性樹脂は装置内で塊状物（ダマ）等を発生せず、さらさらな状態で出口から放出された。

得られた吸水性樹脂中の $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粉は 1.2 質量%であり、参考例 1 を基準として、 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粉が 50%低減されていた。

【0085】

(実施例 5)

実施例 4 において、ポリエチレングリコールを 3%含有する水溶液に変更した。同様に装置内への吸水性樹脂の付着は減少した。得られた吸水性樹脂中の $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粉量は 1%であり、参考例 1 を基準として $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粉が 58%低減されていた。

【0086】

(参考例 2)

参考例 1 において、吸水性樹脂 2 を使用し、表面処理剤を吸水性樹脂 100 質量部に対して、エチレングリコールジグリシジルエーテル／1,4-ブタンジオール／プロピレングリコール／水 = 0.024／0.32／0.5／2.73 質量部からなる水性液、及び熱媒温度は 210°C で、冷媒温度を 38°C に変更し、他は同様に行った。排出された吸水性樹脂の温度は 60°C であった。得られた表面架橋された吸水性樹脂の無荷重下での吸水倍率は 35 g/g 、加圧下吸水倍率は 24 g/g (4.9 kPa) であった。

吸水性樹脂 2 の試験開始時の $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粉量は 2.0 質量%であったのに対し、試験後は 4.2%に増加していた。粒子の破壊が起こるとともに、微粉が増加し、粉塵の発生しやすい、ハンドリング性の悪い吸水性樹脂であった。

【0087】

(実施例 6)

参考例 2 において、水供給量 1.8 g/分として実施例 1 におけるのと同様に水を供給した。

装置内で塊状物（ダマ）等を発生せず、さらさらな状態で出口から排出された。装置内への吸水性樹脂の付着もほとんど無かった。得られた吸水性樹脂中の 150 μ m 以下の微粉は 3.2 % であり、参考例 2 を基準として 150 μ m 以下の微粉量が 24 % 低減されていた。得られた吸水性樹脂の性能はほぼ同じであったが、加圧下吸水倍率（AAP）は 24.5 g/g に向上していた。

【0088】

(実施例 7)

実施例 6 において、水供給量を 3 g/分に変更して同様に行った。装置内での塊状物（ダマ）等の発生は無く、さらさらな状態で出口から排出された。装置内への吸水性樹脂の付着が観察された。得られた吸水性樹脂中の 150 μ m 以下の微粉は 3.1 % であり、参考例 2 を基準として、150 μ m 以下の微粉が 26 % 低減されていた。また、粉塵の発生も少なかった。

【0089】

(実施例 8)

実施例 7 において、装置内への吸水性樹脂の付着が観察されたので、噴霧添加する水を平均分子量が約 400 のポリエチレングリコールを 1 % 含有する水溶液に変更した。ポリエチレングリコールを添加することで装置内への吸水性樹脂付着が減少すると共に、付着した吸水性樹脂も容易に装置内表面から脱離した。得られた吸水性樹脂は装置内で塊状物（ダマ）等を発生せず、さらさらな状態で出口から排出された。

得られた吸水性樹脂中の 150 μ m 以下の微粉は 2.7 質量 % であり、参考例 1 を基準として、150 μ m 以下の微粉が 36 % 低減されていた。

【0090】

(実施例 9：キレート剤の内在)

実施例 6 において、ジエチレントリアミン 5 酢酸ナトリウムの 45 質量 % 水溶液 0.53 % 含有する水溶液に変更し、水溶液供給量を 1.5 g/分にして同様

に行った。装置内で塊状物（ダマ）等を発生せず、さらさらな状態で出口から排出された。装置内への吸水性樹脂の付着もほとんど無かった。得られた吸水性樹脂の耐尿性を以下の方法により判定した。

L アスコルビン酸を 0.05 質量%含有する生理食塩水 50 g に、吸水性樹脂 1.0 g を添加し、均一に膨潤させた後、40℃の恒温槽に3時間放置し、放置後の膨潤ゲルの状態を肉眼により観察したところ、ジエチレントリアミン 5 酢酸ナトリウムを添加した吸水性樹脂は膨潤ゲルの状態を保持していたのに対し、ジエチレントリアミン 5 酢酸ナトリウムを添加していない吸水性樹脂（実施例には記載せず）は膨潤ゲルの形状が崩れ、ドロドロの状態になっていた。噴霧する水溶液中にジエチレントリアミン 5 酢酸ナトリウムを添加した効果が明確に現れていた。

【0091】

（実施例 10：消臭剤の内在）

実施例 6 において、椿科植物の葉抽出物 15%水溶液（N Iーフレスカ 800 MO、白井松新薬（株）社製）を 0.5 質量%含有する水溶液に変更し、水溶液供給量を 1.5 g/分にして同様に行った。冷却機に供給時の吸水性樹脂の温度は、205℃であった。装置内で塊状物（ダマ）等を発生せず、さらさらな状態で出口から排出された。装置内への吸水性樹脂の付着もほとんど無かった。得られた吸水性樹脂の消臭性能を以下の方法により判定した。

人尿 50 g に吸水性樹脂 2 g を添加し、均一に膨潤させた後、40℃の恒温槽に8時間放置し、放置後の臭気をかいだところ、椿科植物の葉抽出物を添加した吸水性樹脂の人尿による膨潤物の臭気は、添加していない吸水性樹脂の人尿による膨潤物に比べて、大幅に低減していた。

【0092】

（参考例 3：水添加位置 30℃）

実施例 7 において、冷媒温度 10℃に変更し、機内温度が 30℃の位置にて、同様に水添加を行った。

排出された吸水性樹脂の温度は 25℃であった。

水添加を続けると、水添加された吸水性樹脂は塊状物（ダマ）状となって、か

さが大きくなり、やがて冷却機出口を閉塞した。出口が閉塞されたことにより、水添加された吸水性樹脂は排出されなくなり、運転の継続が不可能になった。

【0093】

(参考例 4：水添加位置 110℃)

実施例 7 において、機内温度が 110℃の位置にて、同様に水添加を行った。水を噴霧添加された吸水性樹脂は装置内で塊状物（ダマ）を発生せず、さらさらな状態で出口から排出されたが、添加した水が有効に吸水性樹脂に吸収されず、揮散し、機内が著しく結露した。その結露した水に、機内で舞っている吸水性樹脂のダストが付着し、時間と共に成長し、時折脱落して大きな固まりとなって排出され、出口を閉塞した。

得られた吸水性樹脂中の 150 μ m 以下の微粉量は 2.0% であり、微粉の低減はなされていなかった。

【0094】

【発明の効果】

吸水性樹脂粉末の製造における吸水性樹脂粉末の表面架橋処理において、表面架橋剤の反応を制御し、表面架橋反応などに起因する水分の結露、それによる樹脂粒子の凝集を防ぎ、製造の安定化、また、樹脂の物性面での劣化がない良好な表面架橋吸水性樹脂粉末を得ることができ、更には、樹脂微粉の低減、発塵を防止し、良好な形態の表面架橋吸水性樹脂粉末を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は、回転攪拌翼を有する冷却機の上部から見た断面図である。

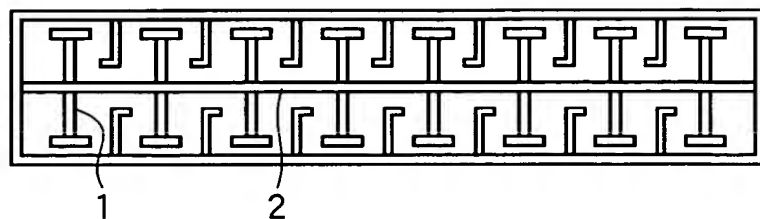
【図 2】 図 2 は、図 1 の冷却機の側面図である。

【図 3】 図 3 は、図 2 の線 A-A に沿う断面図である。

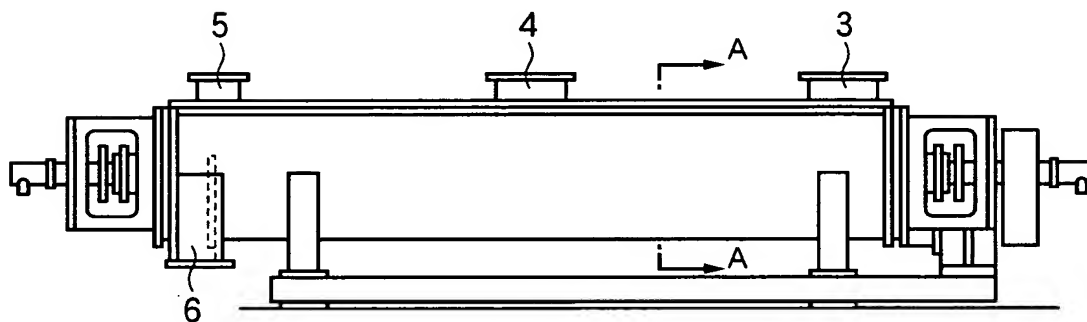
【書類名】

図面

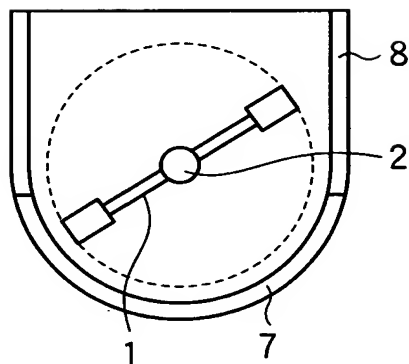
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 工業スケールでの表面架橋された吸水性樹脂粉末の製造において、製造上の諸問題を解消し、樹脂物性の劣化を引き起こさず、優れた物性を有する吸水性樹脂粉末の表面架橋処理方法を提供する。

【解決手段】 (1) 吸水性樹脂粉末に表面架橋剤を加え加熱処理して表面架橋処理を行う方法において、加熱処理後の吸水性樹脂粉末を気流下で攪拌冷却処理すること、(2) 加熱処理後の吸水性樹脂粉末を気流下で冷却処理すると同時に、気流により当該吸水性樹脂粉末の微粒子及び残存表面架橋剤の少なくとも一部を除去すること、又は、(3) 加熱架橋処理後の吸水性樹脂粉末を冷却処理を行うと同時に造粒する、好ましくは、更に加熱架橋処理後の吸水性樹脂粉末に対し、吸水性樹脂粉末の温度が40～100℃の場で、水性液を添加することを特徴とする吸水性樹脂粉末の表面架橋処理方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 7 0 1 8 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 6 2 8]

1. 変更年月日	2 0 0 0 年 1 2 月 6 日
[変更理由]	住所変更
住 所	大阪府大阪市中心区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号
氏 名	株式会社日本触媒